

УДК 543.4.423

## ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

А.В. Запорожских  
Филиал «ИрКАЗ» ОАО «СУАЛ»,  
666034, Шелехов Иркутской обл., Индустриальная, 4  
a.zaporozhskikh@sual-holding.ru

Описан опыт определения массовых долей фтористого кальция и магния на квантометре МФС – 6 с использованием анализатора МАЭС. Определение основано на возбуждении атомов пробы в искровом разряде и фотоэлектрической регистрации спектра с применением блока многоканального детектора - линейки микросборок активных фотодиодных ячеек МАЭС.

**Запорожских Анна Вячеславовна – инженер рентгеноспектрального анализа - метролог.**  
**Область научных интересов: атомно-эмиссионная спектрометрия для контроля массовых долей фтористого кальция и магния в электролитах алюминиевых электролизеров.**

Практика электролитического производства алюминия показывает, что технико-экономические показатели процесса во многом определяются составом электролита. Поэтому его целенаправленное изменение является главным и самым эффективным резервом увеличения выпуска металла, так как для этого не требуются значительные капитальные затраты [1, 2].

Основными технологическими параметрами, рассматриваемыми в контроле процесса электролиза алюминия, являются криолитовое отношение (КО) и массовые доли фторидов кальция  $\text{CaF}_2$  и магния  $\text{MgF}_2$ . В настоящее время на российских алюминиевых заводах удалось снизить технологическое значение КО до 2,4–2,5 при увеличении добавок фтористого кальция до 5,5–7% и уменьшения или исключения добавок фтористого магния [3, 4].

Для контроля состава электролита нормативная документация рекомендует использовать следующие методы: кристаллооптический, химический (ториевый и комплексонометрический), атомно-эмиссионный, рентгенодифракционный [4]. Критическое рассмотрение методов, используемых при анализе электролита, показывает, что химический метод на этапе пробоподготовки требует перевода анализируемых материалов в раствор, что существенно повышает трудоемкость и длительность измерений. Существующий вариант атомно-эмиссионного определения массовых долей  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  имеет низкую воспроизводимость анализа (10–15% отн.) [4].

ООО «ВМК - Оптоэлектроника» разработан анализатор многоканальный атомно – эмиссионного спектра (МАЭС) для усовершенствования атомно-эмиссионного анализа на квантометрах

типа МФС. Он представляет собой 8 линеек - сборок активных фотодиодных ячеек, каждая длиной 33,1 мм. Светочувствительные элементы сборок (пиксели) имеют ширину 12,5 мкм и высоту 1 мм. Спектральный интервал регистрируемого излучения составляет от 197 нм до 342 нм. Регистрацию спектров анализируемых проб, их просмотр на мониторе компьютера и обработку спектральной информации осуществляют с помощью программы «Атом», прилагаемой к МАЭС.

Применение МАЭС вместо системы выходных щелей и фотоэлектронных умножителей в квантометрах типа МФС-6, МФС-8 и др. уменьшает чувствительность к температурным изменениям, что приводит к снижению количества процедур профилирования прибора, большей стабильности градуировочных графиков.

В данном сообщении описан опыт определения массовой доли фтористых кальция и магния на квантометре МФС-6 с использованием анализатора МАЭС.

Методика анализа включает в себя отбор проб электролита на "ломик", предварительную подготовку проб путем истирания их на истирателе вибрационном 75Т ДрМ в течение 10 с. Полученный порошок высушивают в муфельной печи при температуре около 160°C в течение 30 мин [4]. Затем порошок набивают в алюминиевый электрод с каналом 3 мм и глубиной 6 мм, который устанавливают в штатив ШТ-23. В качестве подставного используют вольфрамовый электрод. Аналитический промежуток составляет 4 мм. Возбуждение спектров осуществляют в высоковольтном искровом разряде с помощью генератора ИВС-23 при следующих рабочих параметрах:

|                |            |
|----------------|------------|
| -сила тока     | 2 А,       |
| -ёмкость       | 0,015 мкФ, |
| -сопротивление | 1 Ом,      |
| -частота       | 100 Гц,    |
| -самоиндукция  | 0,05 мГн.  |

Условия регистрации аналитического сигнала элементов приведены в табл. 1. Интенсивность спектральных линий Ca и Mg вычисляли интегральным способом за вычетом интенсивности спектрального фона под ними. При построении градуировочных графиков для определения фтористого кальция в диапазоне массовой доли  $C = 1,2 - 11,0\%$  и фтористого магния в диапазоне массовой доли  $C = 1,5 - 7,0\%$  использовали контрольные образцы состава электролита. Градуировочные зависимости строили в координатах  $\lg I - \lg C$ , аппроксимируя аналитическую зависимость линейным уравнением  $\lg I = c_0 + c_1 \cdot \lg C$ .

Таблица 1

Условия регистрации сигнала от аналитических линий элементов

| Аналитическая линия | $\lambda$ , нм | Реперная линия | $\lambda$ , нм | Время обжига, с | Время экспозиции, с |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|---------------------|
| Ca                  | 317,933        | Al             | 266,039        | 5               | 25                  |
| Mg                  | 277,983        |                | 305,714        | 5               | 25                  |
|                     |                |                | 308,215        |                 |                     |

Построение градуировочных графиков и вычисление по ним массовой доли фторидов кальция и магния в анализируемых пробах электролита, а также статистическая обработка результатов определения концентрации фторидов кальция и магния проводили с помощью программного обеспечения «Атом». На рис. 1 и 2 представлены полученные градуировочные графики для определения фторидов Ca и Mg соответственно, в табл. 2 приведены их основные параметры

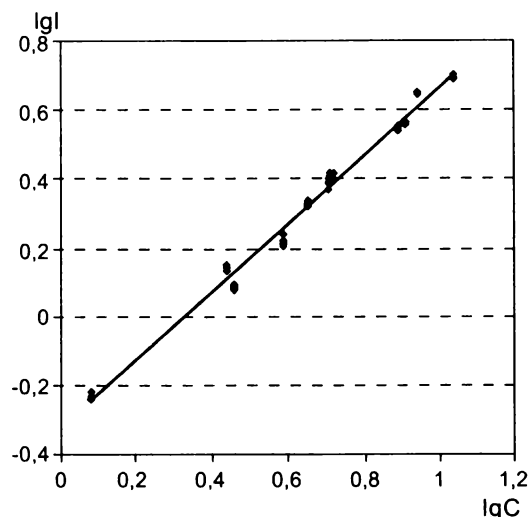


Рис. 1. Градуировочный график для определения фторида кальция по спектральной линии Ca 317,933

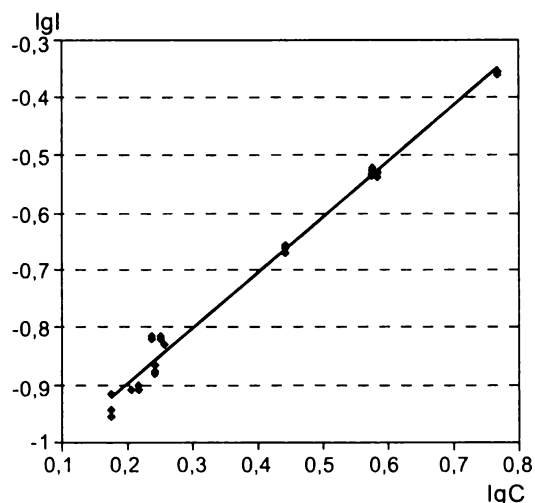


Рис. 2. Градуировочный график для определения фторида магния по спектральной линии Mg 277,983

Таблица 2

Параметры градуировочных графиков

| Аналитическая линия<br>элемента, нм | Коэффициенты регрессии |         |
|-------------------------------------|------------------------|---------|
|                                     | $C_0$                  | $C_1$   |
| Ca 317,933                          | -0,34051               | 1,02913 |
| Mg 277,983                          | -1,08622               | 0,96505 |

Оценку предела повторяемости ( $r$ ) и предела внутрилабораторной прецизионности ( $R$ ) проводили на 5 образцах [6]. Для этого в разное время и разными аналитиками было получено 30 результатов анализа по два параллельных определения каждого образца. В табл. 3, 4 представлены полученные характеристики случайной погрешности измерения массовых долей  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  в электролите.

Как видно из этих данных, полученные значения предела относительной внутрилабораторной прецизионности ( $R$ , %) в 2 - 4 раза ниже соответствующего предела методики определения массовой долей  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  с применением ФЭУ, которая составляет 15 %.

Таблица 3

Характеристики случайной погрешности измерения массовой доли  $\text{CaF}_2$  в электролите

| № пробы    | $S_r$ , % | $r$ , % | $r$ , % отн | $S_R$ , % | $R$ , % | $R$ , % отн |
|------------|-----------|---------|-------------|-----------|---------|-------------|
| 1          | 0,09      | 0,24    | 6,12        | 0,08      | 0,22    | 5,81        |
| 2          | 0,04      | 0,11    | 2,35        | 0,05      | 0,14    | 3,02        |
| 3          | 0,04      | 0,12    | 2,31        | 0,07      | 0,20    | 3,90        |
| 4          | 0,04      | 0,11    | 2,08        | 0,15      | 0,41    | 7,93        |
| 5          | 0,09      | 0,24    | 4,70        | 0,09      | 0,24    | 4,67        |
| КО-23 Э-01 | 0,07      | 0,20    | 3,65        | 0,08      | 0,23    | 4,08        |

Таблица 4

Характеристики случайной погрешности измерения массовой доли  $\text{MgF}_2$  в электролите

| № пробы    | $S_r$ , % | $r$ , % | $r$ , % отн | $S_R$ , % | $R$ , % | $R$ , % отн |
|------------|-----------|---------|-------------|-----------|---------|-------------|
| 1          | 0,04      | 0,10    | 5,79        | 0,06      | 0,16    | 9,12        |
| 2          | 0,04      | 0,12    | 4,80        | 0,05      | 0,13    | 5,22        |
| 3          | 0,06      | 0,15    | 8,55        | 0,05      | 0,14    | 7,65        |
| 4          | 0,06      | 0,17    | 8,00        | 0,08      | 0,23    | 10,37       |
| 5          | 0,04      | 0,12    | 4,76        | 0,05      | 0,14    | 5,60        |
| КО-23 Э-01 | 0,06      | 0,16    | 5,76        | 0,07      | 0,20    | 6,77        |

Информация, изложенная выше, дает основание для следующих выводов:

- использование анализатора МАЭС на установках МФС - 6, 8 дает возможность определения элементов, которые очень трудно определить с помощью ФЭУ вследствие наложения спектральных линий;

- размещение кристаллов фотодиодных линеек в термостатированном корпусе и контроль их температуры с помощью полупроводникового датчика приводит к повышению стабильности работы прибора;

- гарантийный срок службы данного анализатора (10 лет), значительно больше гарантийного срока фотоэлектронных умножителей (3-5 лет), что приводит к уменьшению финансовых затрат.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Троицкий И.А. Металлургия алюминия / И.А.Троицкий, В.А.Железов. М.: Металлургия, 1977. 392 с.
2. Беляев А.И. Электролит алюминиевых ванн. М.: Металлургия, 1961. 364 с.
3. Справочник металлурга по цветным металлам / А.А.Костюков, И.Г.Киль, В.П.Рапорт и др. М.: Металлургия, 1971. 400 с.
4. Мауриц А.А. Методы аналитического контроля в цветной металлургии: Руководство. М.: Металлургия, 1980. Т.5, ч. 2. 192 с.
5. Зайдель А.Н. Техника и практика спектроскопии. / А.Н.Зайдель, Г.В.Островская, Ю.И.Островский. М.: Наука, 1976. 391 с.
6. МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург: УНИИМ, 2002. 48 с.
7. Каплан Б.Я. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии / Б.Я.Каплан, Л.Н.Филимонов, И.А.Майоров. М.: Металлургия, 1989. 200 с.

\* \* \* \* \*

# OPPORTUNITIES OF MAES ANALYSER APPLICATION FOR QUALITY CONTROL ELECTROLYTES OF ALUMINIUM ELECTROLYZERS

A.V.Zaporozhskikh

Experience of determination of a mass fraction of fluoric calcium and magnesium on quantometer MFS - 6 with use of analyzer MAES is described. The determination is based on excitation of atoms of sample in the spark, photo-electric registration of a spectrum with application of the block of the multichannel detector line of active photodiode cells microassembly MAES.